

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

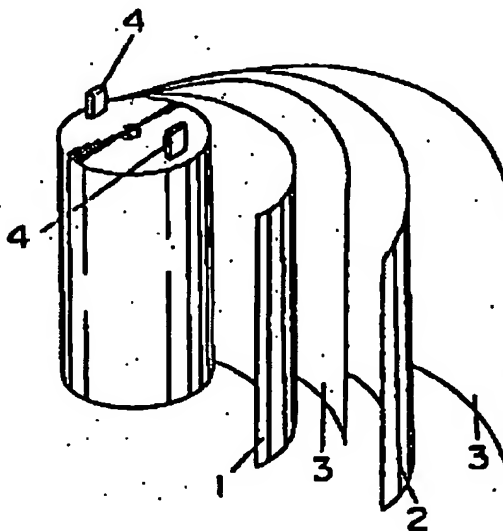
(51) 国際特許分類 6 H01G 9/035, 9/038, G02F 1/15		A1	(11) 国際公開番号 WO 95/15572
		(43) 国際公開日 1995年6月8日 (08.06.95)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/02028		添付公開書類	
(22) 国際出願日 1994年12月2日 (02. 12. 94)		国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平5/339270 1993年12月3日 (03. 12. 93) JP 特願平6/152734 1994年6月9日 (09. 06. 94) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) (JP/JP) 〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11-1 Kyoto, (JP)			
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 塩野和司 (SHIONO, Katsuji) (JP/JP) 〒520-02 滋賀県大津市仰木の里5丁目10-1 Shiga, (JP) 新田幸弘 (NITTA, Yukihiko) (JP/JP) 〒601-13 京都府京都市伏見区石田森南町34-17-405 Kyoto, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532 大阪府大阪市淀川区西中島3丁目11番26号 新大阪東広センタービル5階 Osaka, (JP)			
(81) 指定国 ON, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			

(54) Title : ELECTROLYTIC SOLUTION AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT PREPARED THEREFROM

(54) 発明の名称 電解液及びそれを用いた電気化学素子

(57) Abstract

An electrolytic solution wherein the solute is a salt of a quaternized derivative of an N,N,N'-trisubstituted amidine compound with a carboxylic or like acid, said amidine compound being exemplified by 1-methylimidazole, 1-methylbenzimidazole, 1,2-dimethylimidazoline, 1,2-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidine, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecene-7, or 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonene-5; and an electrochemical element and an electrolytic capacitor each prepared therefrom. The obtained electrolytic capacitor and electrochemical elements such as an electrochromic display element are excellent in the thermal stability of the electrolytic solution, have a high specific conductivity, and neither corrode nor deteriorate metal, resins and rubbers.



BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

1-メチルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5などのN, N, N'-置換アミジン基を有する化合物の4級化物のカルボン酸などの塩を溶質とする電解液；並びに、この電解液を用いた電気化学素子および電解コンデンサである。この電解液を用いた電解コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子は、電解液の熱安定性が良く、比電導度が高く、金属や樹脂、ゴムを腐食、劣化しない。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MC	モナコ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GU	グアタマラ	MG	マダガスカル	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	トーゴ
CC	中東	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KR	韓国	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
DE	ドイツ			NZ	ニュージーランド		
DK	デンマーク			PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明細書

電解液及びそれを用いた電気化学素子

技術分野

本発明は、特定のアミジン基を有する化合物の４級塩を溶質とする溶液からなるアルミニウム電解コンデンサ、電気２重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学素子に使用する電解液およびこの電解液を用いた電気化学素子に関する。

背景技術

従来、上記電気化学素子に用いる電解液としては、例えばアルミニウム電解コンデンサの電解液として、芳香族カルボン酸（フタル酸等）の４級アンモニウム塩を溶質としたもの（U S P 4 7 1 5 9 7 6 明細書）、マレイン酸の４級アンモニウム塩を溶質としたもの（U S P 4 7 1 5 9 7 6 明細書）、脂肪族飽和ジカルボン酸の４級アンモニウム塩を溶質としたもの（U S P 4 4 7 3 8 6 4 明細書）などが知られている。

また、電気２重層コンデンサの電解液として、過塩素酸の４級アンモニウムを溶質としたもの（特公昭５４－９７０４号）などが知られている。

近年、電子機器の小型化、軽量化および高密度実装化に伴い電子部品のチップ化が進んでいる。しかしながら、本利用分野においては、上記の電解液の耐熱性が乏しいため、外部からの熱を遮断する外装材料や封口方法の工夫によって、チップ化対応がなされているにすぎない。今後、電子部品のチップ化がさらに進行するとともに、大型電子部品の

面実装化に伴い、はんだ付け温度が高温化するため、リフローはんだ付け温度への耐熱性を電解液に強く求められている。

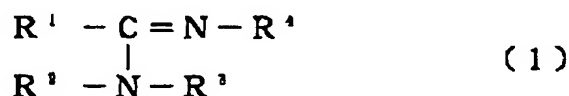
また、上記の電解液とゴム封口体を用いてアルミニウム電解コンデンサや電気2重層コンデンサを構成した場合、負電位電極側で4級アンモニウム塩の電気分解により発生する過剰の水酸化物イオンのため、ゴム封口体が劣化し、封止性能を著しく低下させるという問題点があった。

本発明はこのような要求に対応できるような電解液、即ち耐熱性が向上し、比電導度が高く、耐久性に優れるとともに封口材を劣化しない電解液、並びに、この電解液を用いた電気化学素子を得ることを目的とする。

発明の開示

本発明は、下記〔1〕に示す電解液、〔2〕に示す電気化学素子および〔3〕に示すアルミニウム電解コンデンサを提供するものである。

〔1〕下記一般式(1)で示されるN, N, N'-置換アミジン基を有する化合物(a)の4級塩(A)の溶液からなることを特徴とする電解液。



〔式中R¹は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基または水素原子；R²、R³、R⁴は、それぞれ水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1～10の炭化水素基を表す。R¹、R²、R³およびR⁴の一部または全てが相互に結合して環を形成していてもよい。〕

〔2〕上記〔1〕項記載の電解液を用いてなる電気化学素子。

〔3〕水酸基を含有してもよい、炭素数1～11のアルキル基またはアリールアルキル基が、下記一般式(2)で示される環状アミジン化合物の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンおよびカルボン酸アニオンから構成される塩の有機溶剤溶液からなる電解液を用いてなるアルミニウム電解コンデンサ。



〔式中、R⁵は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基または水素原子；R⁶は水酸基で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基；Qは、炭素数1～5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基もしくはアルデヒド基で置換されていてもよい、炭素数2～10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基を表す。〕

本発明の電解液は溶質としてアミジン基 $\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} = \text{N} \\ | \quad | \end{array}$ を有する該4

級塩(A)を含有することが要因となり、電解液の熱安定性、比電導度が高い。なお該4級塩(A)はこのアミジン基が4級化された陽イオン性基(下記①)の場合の他、アミジン基の電子が非極在化して陽イオンが共鳴安定化する構造の場合(下記②)も多くあり、本発明では何れも4級塩と定義する。特に後者の共鳴安定化構造の化合物を溶質とする場合は、イオン解離が促進されることによってより高い比電導度が得られると思われる。



一方、電解液中での電気分解反応の結果、過剰の水酸化物イオンが生

じた場合、水酸化物イオンとアミジン基との反応によって速やかに水酸化物イオンが消失するため、従来のアミンの4級アンモニウムの塩と異なり、これら電気分解反応の影響を軽減することができ、その結果コンデンサの封口性能を高めることができると思われる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の電解液を適用するのに好適なアルミニウム電解コンデンサの素子部分の構成図である。1は、陽極箔を示し、2は、陰極箔を示し、3は、セパレータを示し、4は、引出しリードを示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に記述するために以下本発明の実施例について説明する。

一般式(1)において、 R^1 は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基または水素原子を表し、 R^1 として好ましいものは水酸基で置換されていてもよい炭素数1～7の炭化水素基または水素原子である。

R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1～10の炭化水素基を表し、好ましいものは炭素数1～7の炭化水素基である。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の一部または全てが相互に結合して環を形成していてもよく、例えば、 R^1 と R^2 との結合、 R^2 と R^4 との結合が挙げられる。

一般式(1)で示されるN、N、N'-置換アミジン基を有する化合物(a)は鎖状の場合と環状の場合がある。

化合物 (a) のうち鎖状のものの具体例としては、N, N-ジメチル-N'-ベンジルホルムアミジン、N-メチル-N, N'-ジベンジルホルムアミジン、N, N-ジメチル-N'-ベンジルアセトアミジン、N, N-ジメチル-N'-フェニルアセトアミジン、N-メチル-N, N'-ジベンジルアセトアミジンなどが挙げられる。

化合物 (a) のうち環状のものとしては、例えば前記一般式 (2) で示される環状アミジン化合物が挙げられる。

一般式 (2) において、R⁵ は、水酸基で置換されていてもよい炭素数 1~20 の炭化水素基または水素原子を表し、R⁵ として好ましいものは水酸基で置換されていてもよい炭素数 1~7 の炭化水素基および水素原子である。

R⁶ は水酸基で置換されていてもよい炭素数 1~10 の炭化水素基を表し、R⁶ として好ましいものは炭素数 1~7 の炭化水素基である。

Q は、炭素数 1~5 の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基もしくはアルデヒド基で置換されていてもよい、炭素数 2~10 のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基を表し、Q として好ましいものはエチレン、n-または i s o-プロピレン、フェニレンおよびビニレン基である。

上記一般式 (2) で示される環状アミジン化合物としては、例えばイミダゾール環、2-イミダゾリン環もしくはテトラヒドロピリミジン環を有する化合物が挙げられ、これらの具体例は下記のとおりである。

①イミダゾール単環化合物：

- ・イミダゾール同族体：1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダ

ゾール、1-メチル-2-フェニルイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルイミダゾール、1, 4-ジメチルイミダゾール、1, 5-ジメチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾールなど

・オキシアルキル誘導体：1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール、1-メチル-4-オキシメチルイミダゾール、1-(β -オキシエチル)-イミダゾール、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾール、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾールなど

・ニトロおよびアミノ誘導体：1-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール、1, 2-ジメチル-4(5)-ニトロイミダゾール、1, 2-ジメチル-5(4)-アミノイミダゾール、1-メチル-4(5)-(2-アミノエチル)イミダゾール、1-(β -アミノエチル)イミダゾールなど

②ベンゾイミダゾール化合物：

1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンジルベンゾイミダゾール、1-メチル-5(6)-ニトロベンゾイミダゾールなど

③2-イミダゾリン環を有する化合物：

1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-メチル-2-ベンジルイミダゾリン、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン、1-メチル-2-ウンデシルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプタデシルイミダゾリン、1-(β -オキシエチル)-2-メチルイミダゾ

リン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾリンなど

④テトラヒドロピリミジン環を有する化合物：

1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5 をはじめとして、特公昭46-37503号に記載されているものなど

以上化合物(a)として例示したもののうち好ましいものは、一般式(2)で示される環状アミジン化合物である。更に好ましいものは、イミダゾール環、2-イミダゾリン環もしくはテトラヒドロピリミジン環を有する化合物；特に、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7および1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5である。

該4級塩(A)は、通常上記に(a)として例示した化合物を4級化したカチオンと酸アニオンとから構成される。

(a)の4級化の方法を例示すると、J. Am. Chem. Soc., 69, 2269 (1947)に記載のように4級化剤、ハロゲン化アルキルを用い4級化できる。また、(a)の他の4級化剤としては、ジアルキル硫酸、スルホン酸エステル(U. S. S. R. SU176290)、炭酸ジメチル(USP2635100)、燐酸エステル(Journal

f. prakt. Chemie. Band 317, Heft 5, 1975, 733)、エポキシ基含有化合物(USP 2127476)なども例示できる。このようにして4級化のうえ、該4級塩(A)を構成するアニオンにアニオン成分を変える必要があるとき、例えば(a)をハロゲン化アルキルで4級化後、有機酸アニオンに変えたいときは、例えば4級化後のハロゲンイオンを水酸化物イオンに一旦変えた後有機酸と反応させることにより目的とする有機酸アニオンを持つ4級塩が得られる。

該4級塩(A)として好ましいものは、(a)を、水酸基を含有してもよい、炭素数1~11のアルキル基またはアリアルアルキル基を有する4級化剤と反応させ、更に必要により、好ましい酸アニオンと交換させて得られるものである。このものは炭素数1~11のアルキル基またはアリアルアルキル基が(a)の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンと酸アニオンとから構成される塩である。

4級塩(A)中のアニオンを構成する酸は、下記に例示するような①~④の有機酸または⑤の無機酸である。

①カルボン酸

- ・ポリカルボン酸(2~4価のポリカルボン酸): 脂肪族ポリカルボン酸[飽和ポリカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸など); 不飽和ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など)]; 芳香族ポリカルボン酸[フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など]; S含有ポリカルボン酸[チオジプロピオン酸]など
- ・オキシカルボン酸: 脂肪族オキシカルボン酸[グリコール酸、乳酸、酒石酸など]; 芳香族オキシカルボン酸[サリチル酸、マン

デル酸など]

- ・モノカルボン酸：炭素数 1 ～ 30 の脂肪族モノカルボン酸 [飽和モノカルボン酸 (ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸など)、不飽和モノカルボン酸 (アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸など)] ; 芳香族モノカルボン酸 [安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸など] など

②フェノール類

- ・1価フェノール (フェノール類、ナフトール類を含む) : フェノール ; アルキルフェノール類 (クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、n およびイソプロピルフェノール、n およびイソアミルフェノール、イソノニルフェノール、イソドデシルフェノールなど) ; メトキシフェノール類 (オイゲノール、グアヤコールなど) ; ナフトール、シクロヘキシルフェノールなど
- ・多価フェノール : カテコール、レゾルシン、ピロガロールおよびフロログルシンなど

③モノおよびジアルキル燐酸エステル

モノおよびジメチル燐酸エステル、モノおよびジイソプロピル燐酸エステル、モノおよびジブチル燐酸エステル、モノおよびジ- (2-エチルヘキシル) 燐酸エステル、モノおよびジイソデシル燐酸エステルなど

④スルホン酸

D-トールエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸およびスルホサリチル酸など

⑤無機酸

リン酸、四フッ化ホウ素酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化

アンチモン酸、六フッ化ヒ素酸、三フッ化メタンスルホン酸などアルミニウム電解コンデンサの電解液の場合、これらのうちで好ましいものは、カルボン酸、モノおよびジアルキルリン酸エステルであり、さらに好ましいものは、フタル酸およびマレイン酸である。

電気2重層コンデンサの場合、これらのうちで好ましいものは、無機酸であり、さらに好ましいものは四フッ化ホウ酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、三フッ化メタンスルホン酸である。

酸の分子量は、通常46～500、好ましくは90～300である。分子量が500を超えると電解液溶媒への溶解性が低下する。

本発明の電解液のpHは、通常4～11、好ましくは6～9であり、該4級塩(A)を製造する際は電解液のpHがこの範囲となるような条件(例えば、アニオンの種類、使用量等の条件)で製造するとよい。例えばポリカルボン酸等の多塩基酸の部分エステルをアニオン形成成分として用いる時pH調整に留意する必要がある。電解液のpHは、電解液原液の25℃でのpH分析値である。

本発明の電解液は、該4級塩(A)の溶液からなり、溶剤としては通常有機溶剤および/または水を用いることができる。この有機溶剤の具体例は以下のとおりであり、2種以上併用することもできる。

・アルコール類：

1価アルコール(メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、ベンジルアルコール、アミルアルコール、フルフリルアルコールなど)；2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど)；3価アルコール(グリセリンなど)；ヘキシトールなど

・エーテル類：

モノエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコーフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど）；ジエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）など

・ アミド類：

ホルムアミド類（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなど）；アセトアミド類（N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなど）；プロピオンアミド類（N, N-ジメチルプロピオンアミドなど）；ヘキサメチルホスホリルアミドなど

・ オキサゾリジノン類：

N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど

・ ラクトン類：

γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなど、 δ -バレロラクトンなど

・ ニトリル類：

アセトニトリル、アクリロニトリルなど

・ カーボネート類：

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど

・ その他有機溶剤：

ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）、パラフィン系溶剤（ノルマルパラフィン、イソパラフィンなど）など

溶剤として好ましいものは、アルミニウム電解コンデンサの場合、 γ -ブチロラクトンおよび／またはエチレングリコールを主体とする溶剤である。電気2重層コンデンサの場合、これらのうちで好ましいものは、プロピレンカーボネートおよび／または γ -ブチロラクトンを主体とする溶剤である。

有機溶剤とともに水を用いる場合の水の含有量は、電解液の重量に基づいて好ましくは5重量%以下、更には3重量%以下、特に1重量%以下である。

本発明の電解液は必要により、種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えばリン酸誘導体、ホウ酸誘導体およびニトロ化合物を挙げることができる。

本発明の電解液における4級塩（A）の含有量は、電解液の重量に基づいて通常1～70重量%、好ましくは5～40重量%である。

本発明の電気化学素子は、本発明の電解液を用いてなるものである。電気化学素子の種類としてはアルミニウム電解コンデンサ、電気2重層コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子などが挙げられる。これらの電気化学素子のうち特に好ましいものは、水酸基を含有してもよい炭素数1～11のアルキル基またはアリーラルアルキル基が、一般式（2）で示される環状アミジン化合物の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンおよびカルボン酸アニオンから構成される塩の有機溶剤溶液からなる電解液を用いてなるアルミニウム電解コンデンサである。

第1図はアルミニウム電解コンデンサの素子構成部分の構成を示して

いる。第1図のとおり、アルミニウムよりなる陽極電極としての陽極箔1と、同じくアルミニウムよりなる陰極電極としての陰極箔2とを、間にセパレータ3を介在させて対向するように巻き取ることにより素子が構成されている。また、この素子の陽極箔1および陰極箔2それぞれには、引き出しリード4が接続されている。このような構成の素子に電解液を含浸し、アルミニウムケース内に封入し、封口材と共にカーリング加工して封止することより、アルミニウム電解コンデンサが構成される。

実施例

次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下に示す各略号は次の化合物を表す。

- MA・MZ-M : マレイン酸モノ(1-メチルイミダゾール)メチル4級塩
- PA・MZ-M : フタル酸モノ(1-メチルイミダゾール)メチル4級塩
- PA・DMZ-M : フタル酸モノ(1, 2-ジメチルイミダゾール)メチル4級塩
- PA・DMEZ-M : フタル酸モノ(1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール)メチル4級塩
- PA・MBZ-M : フタル酸モノ(1-メチルベンゾイミダゾール)メチル4級塩
- PA・DMZL-M : フタル酸モノ(1, 2-ジメチルイミダゾリン)メチル4級塩
- PA・TMZL-M : フタル酸モノ(1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン)メチル4級塩

PA・MC7ZL-M: フタル酸モノ(1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン)メチル4級塩

PA・DMTHP-M: フタル酸モノ(1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン)メチル4級塩

PA・DBU-M : フタル酸モノ(1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7)メチル4級塩

PA・DBN-M : フタル酸モノ(1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5)メチル4級塩、

BF₄・TMZL-M: 四フッ化ホウ酸(1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン)メチル4級塩

FMS・TMZL-M: 三フッ化メタンスルホン酸(1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン)メチル4級塩

PF₆・DMZL-M: 六フッ化リン酸(1, 2-ジメチルイミダゾリン)メチル4級塩

MA・MTEAH : マレイン酸モノ(メチルトリエチルアンモニウム)塩

PA・EAH : フタル酸モノ(テトラエチルアンモニウム)塩

BF₄・EAH : 四フッ化ホウ酸モノ(テトラエチルアンモニウム)塩

GBL : γ-ブチロラクトン

PC : プロピレンカーボネート。

製造例 1

1 LのSUS製攪拌式オートクレーブに炭酸ジメチル270.0 g、1-メチルイミダゾール82.0 gを充填し、反応温度130℃で24時間反応した。反応後オートクレーブを冷却し、反応液を取り出して液

体クロマトグラフで分析したところ 1-メチルイミダゾールの転化率は 95.0% であった。未反応物および溶媒を留去したのちメチル炭酸 (1-メチルイミダゾール) メチル 4 級塩を 155.2 g (理論値の 90%) 得た。つぎにメチル炭酸 (1-メチルイミダゾール) メチル 4 級塩 35.0 g をメタノール 20.0 g に溶解し、マレイン酸 24.4 g を徐々に添加したところ、炭酸ガスが激しく発生した。80℃/20 mmHg で脱気、メタノールを除去してマレイン酸モノ (1-メチルイミダゾール) メチル 4 級塩 [MA・MZ-M] 39.2 g (理論値の 90.2%) を得た。

製造例 2～11

アミジン化合物：1-メチルイミダゾール、酸化合物：マレイン酸を各々置き換えた以外は製造例 1 と同様の製法で表 1 に示す実施例 2～11 の塩組成の化合物を得た。

実施例 1～11、従来例 1～2

表 1 ははんだ耐熱性を評価するため、本発明の実施例 1～11 および従来例 1、2 の塩組成、熱分析装置を用いた熱重量および示差熱分析から測定した重量減少開始温度および吸熱分解ピーク温度を示したものである。

重量減少開始温度：熱重量分析における減量曲線の立ち上がり部と基線の外そう直線の交点での温度

熱分析装置：理学電機株式会社製

Thermo flex TG8110

測定条件：昇温速度 10℃/min、最終温度 350℃

窒素雰囲気

表 1

	塩 組 成	熱 特 性 (°C)	
		重量減少開始 温度	吸熱分解ピーク 温度
実施例 1	MA・MZ-M	261	275
実施例 2	PA・MZ-M	264	281
実施例 3	PA・DMZ-M	282	301
実施例 4	PA・DMEZ-M	279	296
実施例 5	PA・MBZ-M	266	286
実施例 6	PA・DMZL-M	262	287
実施例 7	PA・TMZL-M	272	303
実施例 8	PA・MC7ZL-M	275	299
実施例 9	PA・DMTHP-M	265	290
実施例 10	PA・DBU-M	294	306
実施例 11	PA・DBN-M	271	297
従来例 1	MA・MTEAH	241	245
従来例 2	PA・EAH	244	260

表 1 から本発明の実施例 1～11 は、従来例 1, 2 と比較して、重量減少開始温度および吸熱分解ピーク温度が高く、かつ、いずれもはんだ耐熱性評価温度 (260°C) 以上であり、本発明の 4 級塩はリフローはんだ付けに耐え得ることを示している。

実施例 12～24、従来例 3～5

また、表 2 は本発明の実施例 12～24 および従来例 3～5 の電解液組成、pH、初期と熱処理後 (150°C, 10 時間) の比電導度 (30°C, mS/cm) を示したものである。ただし、実施例 22～24 および従来例 5 の熱処理後の比電導度を除く。

表 2

	電 解 液 組 成 (重量%)	pH 原液 25℃	比電導度 (30℃, mS/cm)	
			初期	熱処理後
実施例12	MA・MZ-M GBL 25 75	7.2	16.5	15.3
実施例13	PA・MZ-M GBL 25 75	7.5	12.1	11.6
実施例14	PA・DMZ-M GBL 25 75	7.3	11.8	11.3
実施例15	PA・DMEZ-M GBL 25 75	6.5	11.5	11.5
実施例16	PA・MBZ-M GBL 25 75	7.3	11.0	10.6
実施例17	PA・DMZL-M GBL 25 75	7.5	13.2	12.8
実施例18	PA・TMZL-M GBL 25 75	7.0	13.0	13.0
実施例19	PA・DMTHP-M GBL 25 75	8.0	13.0	12.6
実施例20	PA・DBU-M GBL 25 75	7.5	11.2	10.5
実施例21	PA・DBN-M GBL 25 75	8.0	11.5	10.8
実施例22	BF ₄ ・TMZL-M PC 25 75	7.1	10.9	
実施例23	FMS・TMZL-M PC 25 75	7.0	10.5	
実施例24	PF ₆ ・DMZL-M PC 25 75	7.1	10.7	
従来例3	MA・MTEAH GBL 25 75	8.0	15.7	14.7
従来例4	PA・EAH GBL 25 75	7.0	10.8	10.3
従来例5	BF ₄ ・EAH PC 25 75	6.9	10.2	

表 2 から明らかなように本発明の実施例 1 2 と従来例 3、実施例 1 3 ～ 2 1 と従来例 4 とを比較して、初期および熱処理後で比電導度が高く、本発明の 4 級塩を溶質とする電解液は耐久性にも優れていることを示している。

また、実施例 2 2 ～ 2 4 と従来例 5 を比較して、本発明の電解液は比電導度が高いことを示している。

実施例 2 5 ～ 3 4、従来例 6 ～ 7

次に、本発明の電解液を使用して、第 1 図に示す素子構成部分を有するアルミニウム電解コンデンサを構成し、その性能と信頼性を評価した。即ち、陽極箔と陰極箔との間にマニラ繊維のセパレータを介在させ、かつこの巻回形アルミニウム電解コンデンサに、実施例 2 5 では実施例 1 2 に示した本発明の電解液を含浸させて、定格電圧 6.3 V - 静電容量 3300 μ F (サイズ: $\phi 18 \times L 15$) のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。

このコンデンサ素子を封口材と共にアルミニウム製の外装ケースに封入した後、カーリング加工により開口部を封止した。この封口材にはイソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーを用いた。

実施例 2 6 ～ 3 4、従来例 6 ～ 7 では、各々下記電解液を用いた以外は実施例 2 5 と同様の巻回形アルミニウム電解コンデンサを用い、同様の操作をした。

(用いた電解液)

実施例 2 6 : 実施例 1 3 に示した本発明の電解液

"	2 7 :	"	1 4	"
"	2 8 :	"	1 5	"
"	2 9 :	"	1 6	"

" 30 : " 17 "
 " 31 : " 18 "
 " 32 : " 19 "
 " 33 : " 20 "
 " 34 : " 21 "

従来例 6 : 従来例 3 に示した従来の電解液

" 7 : " 4 "

実施例 26 ~ 34 および従来例 6 のアルミニウム電解コンデンサに定格電圧を印加し、110℃で2000時間(h)の高温負荷試験を行った。その試験結果を表3に示した。なお、試験数は各条件10個ずつとし、試験結果はその平均値で示した。測定は20℃で行い、測定周波数は120Hzとした。

表 3

	初 期		110℃-2000h 後	
	静電容量(μF)	tan δ (%)	静電容量(μF)	tan δ (%)
実施例 26	3313	15.0	3097	16.2
実施例 27	3341	15.2	3123	16.4
実施例 28	3280	15.4	3067	15.2
実施例 29	3310	15.8	3095	17.0
実施例 30	3298	14.4	3083	15.5
実施例 31	3285	14.6	3071	14.0
実施例 32	3300	14.6	3086	15.7
実施例 33	3305	15.5	3090	16.7
実施例 34	3301	15.4	3086	16.6
従来例 6	3297	16.9	3083	18.2

備考) 試験個数は、いずれも10個

この表 3 から明らかなように、本発明の実施例 26～34 の構成によるアルミニウム電解コンデンサは、従来例 6 のアルミニウム電解コンデンサと比較して、 $\tan \delta$ が低くまたその熱安定性にも優れる。すなわち本発明の電解液を用いることにより、 $\tan \delta$ が低く、その長期熱安定性に優れた、信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサを発明することができた。

次に、実施例 25～34 および従来例 6～7 のアルミニウム電解コンデンサに逆電圧 $-1.5V$ を印加し、温度 $85^{\circ}C$ - 相対湿度 80% の恒温・恒湿条件下で、 2000 時間 (h) の封口安定性評価を行った。その試験中、コンデンサの陽極リード線 (逆電圧を印加しているため負電位側リード線) の根元部分の外観の変化を観察し、封口安定性の尺度とした。その結果を表 4 に示した。なお、試験数は各条件 20 個ずつである。

表 4

	封口安定性評価 ($85^{\circ}C$ - $80\%RH$, $-1.5V$ 印加)			
	250h 後	500h 後	1000h 後	2000h 後
実施例 25	2000h まで、全数異常なし			
実施例 26	2000h まで、全数異常なし			
実施例 27	2000h まで、全数異常なし			
実施例 28	2000h まで、全数異常なし			
実施例 29	2000h まで、全数異常なし			
実施例 30	2000h まで、全数異常なし			
実施例 31	2000h まで、全数異常なし			
実施例 32	2000h まで、全数異常なし			
実施例 33	2000h まで、全数異常なし			
実施例 34	2000h まで、全数異常なし			
従来例 6	全数異常なし	液にじみ 2 個	液にじみ 6 個	液にじみ 7 個
従来例 7	全数異常なし	全数異常なし	液にじみ 2 個	液にじみ 5 個

備考) 試験個数は、いずれも 20 個

この表 4 から明らかなように、本発明の実施例 25 ～ 34 の構成によるアルミニウム電解コンデンサは、従来例 6 ～ 7 のアルミニウム電解コンデンサと比較して、コンデンサに逆電圧が印加された場合や高湿度条件下で電圧が印加された場合に生じ易い、封口安定性の損傷の抑制に対して有効である。すなわち本発明の電解液とブチルゴムポリマー封口材との組み合わせにより、封口安定性が良く、信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサを発明することができた。

また、実施例 22 ～ 24 および従来例 5 に示した電解液を含浸させて巻取り形電気 2 重層コンデンサを構成した場合も同様に、実施例 22 ～ 24 の電解液を用いた電気 2 重層コンデンサで、従来例 5 の電解液を用いた電気 2 重層コンデンサと比較して、封口安定性の良いコンデンサを得ることができた。

産業上の利用可能性

以上のように本発明の 4 級塩は良好な熱特性を示す熱安定性の高いものであり、また、その 4 級塩を溶質とする電解液は比伝導度が高く、耐久性に優れるとともに樹脂やゴム、金属を劣化、腐食しないものである。

本発明の電解液を電気化学素子、例えばアルミニウム電解コンデンサに使用すると、 $\tan \delta$ が低く、かつ高温でも電気特性 ($\tan \delta$ の変化) が安定した長寿命、高信頼のコンデンサを実現するとともに、逆電圧が印加された場合や高湿度条件下で電圧が印加された場合に生じ易い、封口安定性の損傷のない信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサを実現するものである。

また、本発明の電解液をチップ型アルミニウム電解コンデンサに使用すると、はんだ耐熱性が良好な、実装信頼性の高いチップ型アルミニウ

ム電解コンデンサを実現するものである。

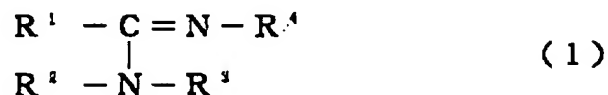
本発明の電解液を電気2重層コンデンサに使用すると、アルミニウム電解コンデンサの場合と同様に、逆電圧が印加された場合や高湿度条件下で電圧が印加された場合に生じ易い、封口安定性の損傷のない信頼性の高い電気2重層コンデンサを実現するものである。

更に、エレクトロクロミック表示素子に使用すると電解液と接触するエレクトロクロミック表示素子各部を腐食することなく、また、高い比伝導度を有し、エレクトロクロミック表示素子の寿命を長くすると言う効果を有するものである。

以上のように、その工業的価値の大なるものである。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示されるN, N, N'-置換アミジン基を有する化合物(a)の4級塩(A)の溶液からなることを特徴とする電解液。



[式中R¹は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基または水素原子；R²、R³、R⁴は、それぞれ水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、炭素数1～10の炭化水素基を表す。R¹、R²、R³およびR⁴の一部または全てが相互に結合して環を形成していてもよい。]

2. (a)が下記一般式(2)で示される環状アミジン化合物である請求の範囲第1項記載の電解液。



[式中R⁵は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基または水素原子；R⁶は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基；Qは、炭素数1～5の炭化水素基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基もしくはアルデヒド基で置換されていてもよい、炭素数2～10のアルキレン、アリーレンもしくはアルケニレン基を表す。]

3. 環状アミジン化合物が、イミダゾール環、2-イミダゾリン環もし

くはテトラヒドロピリミジン環を有する 1 種以上の化合物である請求の範囲第 2 項記載の電解液。

4. (a) が 1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン-5 から選ばれる 1 種以上である請求の範囲第 3 項記載の電解液。

5. (A) が、水酸基を含有してもよい、炭素数 1 ~ 11 のアルキル基またはアリールアルキル基が (a) の一方の窒素原子と結合した構造のカチオンと有機酸アニオンもしくは無機酸アニオンとから構成される塩である請求の範囲第 1 項記載の電解液。

6. (A) を構成するアニオンが、カルボン酸、磷酸およびモノもしくはジアルキル磷酸エステルからなる群から選ばれる有機酸のアニオンである請求の範囲第 5 項記載の電解液。

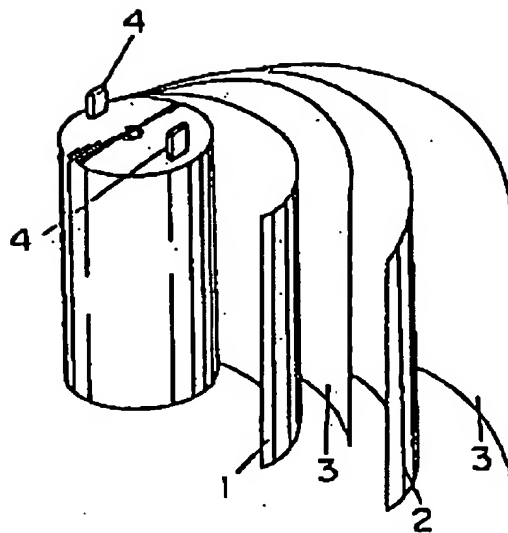
7. 有機酸が、フタル酸および/またはマレイン酸である請求の範囲第 6 項記載の電解液。

8. (A) の γ-ブチロラクトンおよび/またはエチレングリコール溶液からなる請求の範囲第 1 項記載の電解液。

9. 請求の範囲第1項記載の電解液を用いてなる電気化学素子。

10. 水酸基を含有してもよい、炭素数1～11のアルキル基またはア
リールアルキル基が、請求の範囲第2項記載の環状アミジン化合物の一
方の窒素原子と結合した構造のカチオンおよびカルボン酸アニオンから
構成される塩の有機溶剤溶液からなる電解液を用いてなるアルミニウム
電解コンデンサ。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01G9/035, H01G9/038, G02F1/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ H01G9/02, G02F1/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 61-70711 (Nippon Tsushin Kogyo K.K.), April 11, 1986 (11. 04. 86), Claim (Family: none)	1, 7, 8, 10
A	JP, A, 63-181413 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), July 26, 1988 (26. 07. 88), Claim (Family: none)	1, 6
A	JP, A, 62-288815 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), December 15, 1987 (15. 12. 87), Claim (Family: none)	1, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 22, 1995 (22. 02. 95)

Date of mailing of the international search report

March 20, 1995 (20. 03. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ H01G9/035, H01G9/038, G02F1/15

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ H01G9/02, G02F1/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1926-1994年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-70711 (日本通信工業株式会社), 11. 4月. 1986 (11. 04. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 7, 8, 10
A	JP, A, 63-181413 (三菱油化株式会社), 26. 7月. 1988 (26. 07. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 02. 95

国際調査報告の発送日

20. 03. 95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 村 修 身

5 E 7 3 5 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3521

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 62-288815 (三洋化成工業株式会社), 15. 12月. 1987 (15. 12. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1.9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.